



晶面断裂能及晶体断裂机理：以锆石为例

何建勇, 吴云霞, 孙 伟, 高志勇

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 战略含钙矿物资源清洁高效利用湖南省重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 探索矿物晶体断裂及晶面暴露机制, 对于精准调控矿物表面性质具有重要指导意义。前期提出的断裂键密度 D_b 法, 可准确解析具有一种类型断裂键的矿物/材料晶体的断裂机制。然而, 对于具有两种及以上类型断裂键的晶体, 需要探索新方法。本文以具有3种类型断裂键的锆石晶体为例, 采用第一性原理计算与Bader电荷分析, 提出基于键级权重的晶面断裂能密度(S_c)方法, 快速评估锆石沿各晶面断裂的难易度, 揭示晶面暴露规律。晶体化学键键能计算分析表明, 锆石晶体中各化学键键能大小顺序为 $\text{Si—O}(6.00 \text{ eV}) > \text{Zr—O}_\beta(2.87 \text{ eV}) > \text{Zr—O}_\alpha(1.60 \text{ eV})$ 。晶面断裂能密度 S_c 计算表明, 锆石晶体沿(200)面最易断裂, 因此(200)面最易暴露。此外, S_c 与表面能有良好相关性, 在一定条件下, 晶面断裂能密度 S_c 可用于快速评价晶面稳定性和反应性。

关键词: 锆石; 晶面断裂能密度; 断裂键密度; 表面反应性

文章编号: 1004-0609(2022)-05-1444-14

中图分类号: TD91

文献标志码: A

引文格式: 何建勇, 吴云霞, 孙 伟, 等. 晶面断裂能及晶体断裂机理:以锆石为例[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(5): 1444–1457. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-40122

HE Jian-yong, WU Yun-xia, SUN Wei, et al. Crystal plane fracture energy and its fracture mechanism: A case study of zircon[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(5): 1444 – 1457. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-40122

矿物是组成地球岩石圈的基础物质, 矿物表面发生的物理化学作用对物质转化、生命演化进程等影响巨大^[1]。矿物暴露面是表界面作用发生的主要场所, 其表面原子配位结构是决定矿物吸附活性、催化活性及自身稳定性的重要因素^[2–7]。然而, 目前对于矿物暴露面形成及其调控机制的认识较为缺乏, 这不仅阻碍了表界面性质解析的基础研究, 也限制了人们对矿物新功能的应用研发^[5]。

暴露面一般包括解理面和断面。解理面是光滑的断裂晶面。断面是实际矿物晶体断裂过程因受力

不均、晶体缺陷等导致的, 是由复杂晶面组成的不光滑暴露面^[8–10]。机械碎磨是产生暴露面的主要方式。机械力大小、方向与施力点影响着破碎产品的暴露面构成。高志勇等通过调节磨矿介质的形状实现白钨晶体和萤石晶体的选择性解理, 增加高活性暴露面数量, 改善了矿物分选效率^[11]。高志勇等^[12–13]通过原子力显微镜胶体探针技术检测了白钨矿、萤石不同晶面电性, 发现矿物晶面的反应性与其荷电性存在显著关联。徐龙华等^[14]发现, 减少高岭石和一水硬铝石的粒度可增加高活性晶面的暴

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(U2067201); 国家重点研发计划资助项目(2021YFE0106800); 湖南省科技创新领军人才资助项目(2021RC4002); 湖南省杰出青年科学基金资助项目(2020JJ2044); 湖南省重点研发计划资助项目(2021SK2043); 高等学校学科创新引智计划“111计划”(B14034)

收稿日期: 2021-04-05; 修订日期: 2021-10-26

通信作者: 高志勇, 教授, 博士; 电话: 13574892751; E-mail: zhiyong.gao@csu.edu.cn

露,有利于提高两种矿物的分离效率。以上发现是选择性解理调节矿物分选作用的理论基础。

高志勇等^[15]为评估矿物晶体的解理/断裂难易程度及晶面反应性,提出了晶面断裂键能密度:

$$S_c = \sum_{i=1}^n D_{bi} \times E_{di} \quad (1)$$

式中: S_c 为晶面断裂键能密度, eV/nm^2 ; E_{di} 为某类断裂键 i 的断裂键(同类化学键)离解能, eV ; n 为断裂键种类; D_{bi} 定义为某个晶面上断裂键 i 的密度,其计算式如下^[16-17]:

$$D_{bi} = N_{bi}/A \quad (2)$$

式中: N_{bi} 为某晶面单位晶胞范围内断裂键 i 的个数; A 为某晶面的单位晶胞面积,可通过 $A=U \times V \times \sin\theta$ 计算; U 、 V 为晶面边长, nm ; θ 为晶面夹角, $(^\circ)$ 。认为晶体表面反应性由断裂键离解能(E_{di})与断裂键密度 D_{bi} 共同决定。破碎前矿物晶体结构稳定性可反映其被破碎的难易程度。然而,目前尚无晶体中化学键能的计算方法, S_c 法实际应用受到限制。

但是,由 S_c 计算公式可发现,对于只有一种类型断裂键的矿物,晶面断裂键能密度 S_c 与晶面断裂键密度 D_b 呈正相关性。为此,此前作者团队^[16, 18-21]选择具有单一断裂键类型的不同晶系、不同成分组成的矿物晶体作为研究对象,采用表面断裂键密度 D_b 研究矿物与材料解理断裂性能。这种采用 D_b 研究矿物表面性质的方法被称为 D_b 指数法。 D_b 指数内涵为,晶面单位面积拥有的表面断裂键或悬键数量与解理面形成的难易程度正相关。晶面 D_b 指数越大,晶面发生断裂时所需要断裂的化学键就越多,晶面断裂需要能量就越大,矿物沿该晶面解理断裂越困难。反之, D_b 指数越小,晶面发生断裂时所需要断裂的化学键越少,断裂需要能量越小,沿该晶面断裂越容易。

D_b 指数用于解释和预测矿物晶面反应性、结构稳定性等表面物理化学性质,目前国内外已有不少报道。 D_b 法相继被用于解析硫化矿物、氧化矿物、含氧盐类矿物的解理性质、表面稳定性及晶面反应性等,为揭示浮选药剂的选择性作用机制提供了支撑^[21]。本文作者团队还将 D_b 法用于揭示 α -半水石膏晶面暴露机制及媒晶剂的选择性作用机理,为实现 α -半水石膏的晶型调控提供了理论支撑^[22]。据此,基于 D_b 指数建立了晶面反应性调控的浮选强

化原理及晶型优化原理^[11-13, 23-24]。徐龙华等^[14, 25-28]运用 D_b 法研究了硅酸盐矿物底面和端面的反应性差异,并解释了底面和端面暴露程度对不同粒度硅酸盐矿物浮选行为的影响。朱广丽等^[29]运用 D_b 法分析了锂辉石不同晶面的反应性,解释了湿磨和干磨条件下锂辉石晶面的暴露及浮选行为差异。张覃等^[30]利用 D_b 法揭示了氟磷灰石晶面性质和润湿性的各向异性。LI 等^[31]利用 D_b 法分析了钼铅矿(112)和(001)面,确定(112)具有更小断裂键密度,解释了钼铅矿解理特性及暴露面性质。李丽匣等^[32]利用 D_b 法研究了菱铁矿和赤铁矿断裂面,发现断裂键性质与晶体缺陷等可影响矿物断裂面,并预测了两种铁矿常见暴露面均为(110)、(101)和(011)面。王纪镇等^[33]应用 D_b 法研究了菱锌矿、方解石、白云石晶体各向异性与表面性质,以及矿物表面活性差异,为高效药剂筛选提供了依据。MARTIN 等^[34]应用 D_b 法研究了锡石(110)、(100)和(001)面活性,并评价道:高志勇等^[35]为建立表面断裂键密度与表面能、润湿性等表面性质的关系做出了重要贡献。

此外, D_b 法在国内外也被拓展应该用到材料稳定性和反应性的预测和验证。美国莱斯大学 AJAYAN 等应用 D_b 法解析了一种新型钛铁矿矿物的超声剥离机制,为其后续研究提供了依据^[36]。巴西和西班牙的研究团队近年应用 D_b 指数成功预测了钒酸盐、磷酸盐,钼酸盐、钨酸盐及 Co_3O_4 、 Fe_2O_3 、 In_2O_3 等氧化物晶体的稳定性、表面结构、磁电特性等^[37-45]。而且受 D_b 法原理启发,ELSON 等提出磁化率密度 D_μ 解释了单位晶胞面积磁偶极矩^[37]。

D_b 法作为一种简单有效的方法,在不同研究领域得到广泛应用,对材料结构与性能研究起到了重要作用。 D_b 法研究具有单一断裂键类型的矿物材料表面反应性时,具有很好的实用性。然而,对于复杂化学键构成的矿物材料表面反应性评估, D_b 法却忽略了键类型(包括不同原子形成的键和同种原子形成的不同键)对表面反应性的贡献,其实用性受到限制。对于具有两种及以上类型断裂键的晶体,需要探索新方法。

表面能是另一种常用于表征表面反应性的方法,定义为增加单位固相表面积所需的功 γ_s ^[46]。晶体某个晶面表面能低说明该表面原子不活跃,整个晶体表面反应性也低^[47]。表面能综合考虑了表面非

键作用和成键作用,是评估表面反应性的重要方法^[21]。第一性原理计算常采用 E_{surf} 代替表面能 γ_s ,并采用式(3)计算 E_{surf} :

$$E_{\text{surf}} = (E_{\text{total}} - nE_{\text{bulk}}) / 2A \quad (3)$$

式中: E_{total} 和 E_{bulk} 分别为弛豫后具有一定厚度表面平板模型(顶底面对称)和单元晶体结构的基态总能量, n 为表面平板模型中所含单元晶体结构的数量, A 为断裂晶面面积。表面能考虑晶体初态往末态转变后的能量变化,描述断裂后表面相对体相的活性。然而,材料断裂过程需要积累弹性势能,当势能克服材料应变断裂韧度才能引发裂纹产生导致断裂^[48],只有少部分能量转化为表面能^[49]。可见,表面能难以直接描述晶面断裂难易度,亟需更为准确的方法用于考虑断裂过程的最大能量需求。

密度泛函理论(DFT)计算是最广泛应用的理论计算方法^[50]。DFT通过考虑多体系统的电子和原子动能、原子核与电子相关作用、电子间相互作用和原子核间库伦作用,可以准确计算体系基态总能量^[51-52]。KERMOMODE等^[53]利用第一性原理计算发现了裂纹扩展的扭结形成能,揭示了断裂过程存在自由能垒,发现断裂过程存在一个能量峰值,这一过程与晶体初态或过渡态密切相关。多尺度模拟在揭示材料破裂过程对材料表面形成、反应性、材料失效等方面应用广泛^[48]。目前在矿物/材料晶体断裂和解理过程的基础研究中取得了许多突破^[48,54],然而在指导界面活性调控的实际应用方面仍然不足。

锆石或锆英石(ZrSiO_4)是冶金、化工、轻工、建材、陶瓷工业等不可或缺的重要原材料,也是重要核原料铀的载体矿物^[55-56]。细粒级含铀锆石颗粒与石英、长石、独居石等表面性质相似的氧化铀伴生,其分离极为困难^[57-60]。目前依然缺乏锆石表面暴露面结构及反应性的研究,这极大地限制了锆石及其伴生关键矿产资源的综合利用技术研发。

本文以锆石为研究对象,结合试验表征与第一性原理计算,应用键级和电子重叠布居值度量晶体中化学键强度,充分考虑多因素对断裂过程的影响,提出晶面断裂能密度用以快速准确评估断裂面性质,对解析具有多种断裂键的矿物/材料的断裂性能、晶面反应性,以及指导矿物性质精准调控具有一定参考价值。

1 实验

1.1 材料

研究使用的纯矿物购买于越南某矿,为重选分离的-13 mm粗颗粒产品。筛选部分表面解理完美及拥有断面的粗颗粒,使用酒精水混合物(体积比1:1)浸泡,然后超声清洗10 min后,借助原子力显微镜(Multi-mode VIII,布鲁克公司)观测表面形貌。其余粗粒样品经颚式破碎机(JC6,北京格瑞德曼仪器设备有限公司)破碎,实验室陶瓷球磨机磨细,而后筛分分级待用。-38 μm 锆石粉末样品送X射线衍射分析(X'Pert3 POWder,荷兰帕纳科公司)。

图1所示为光学显微镜与原子力显微镜获取的锆石晶体典型解理面与断面形貌图。由图1(a)光学显微镜形貌可见,锆石表面有光滑面和台阶面形貌。由图1(b)可见,锆石断面有大量的突起与凹坑,极不规则。由图1(c)可见,锆石解理面表面有纳米颗粒状起伏,表面最大度差达17 nm。从图1(d)可见,表面部分区域较为平整,部分区域为凹坑。凹坑深度达49.3 nm,最大突起高度达30.8 nm。解理面与断面粗糙度(R_a)分别为0.68 nm和7.58 nm,粗糙度统计结果显示,解理面比断面更为平整。可见,锆石解理面光滑,表面起伏小,但有明显台阶。锆石断面结构复杂,表面起伏较大,有明显断裂痕迹。然而,因缺乏相关理论和方法,目前对锆石晶体解理和断裂规律的认识受到限制。

1.2 第一性原理计算步骤

VASP 6.1.1^[52]是基于平面波近似的第一性原理量子化学计算软件包。VASP内置PBE杂化泛函是应用于固体和界面计算的可靠泛函,投影缀加波赝势(PAW)^[61]广泛用于晶体、界面等领域的原子模拟计算。研究涉及的周期性晶体与界面结构的优化均在PBE-PAW精度水平下进行。PAW中明确考虑的电子有Zr: 4s4p5s4d、Si: 3s²3p²和O: 2s²2p⁴,其余核电子均采用有效核势描述。色散相互作用采用第三代色散校正方法D3-零阻尼方法计算^[62],提高总能量计算精度。采用平面波动能截断能为400 eV,力收敛限为0.02 eV/Å,能量收敛限为 1.0×10^{-5} eV。在表面结构收敛和性质计算中,K点采样格点精度分别为 $2 \times 2 \times 1$ 和 $4 \times 4 \times 1$ 。在晶体结构收敛

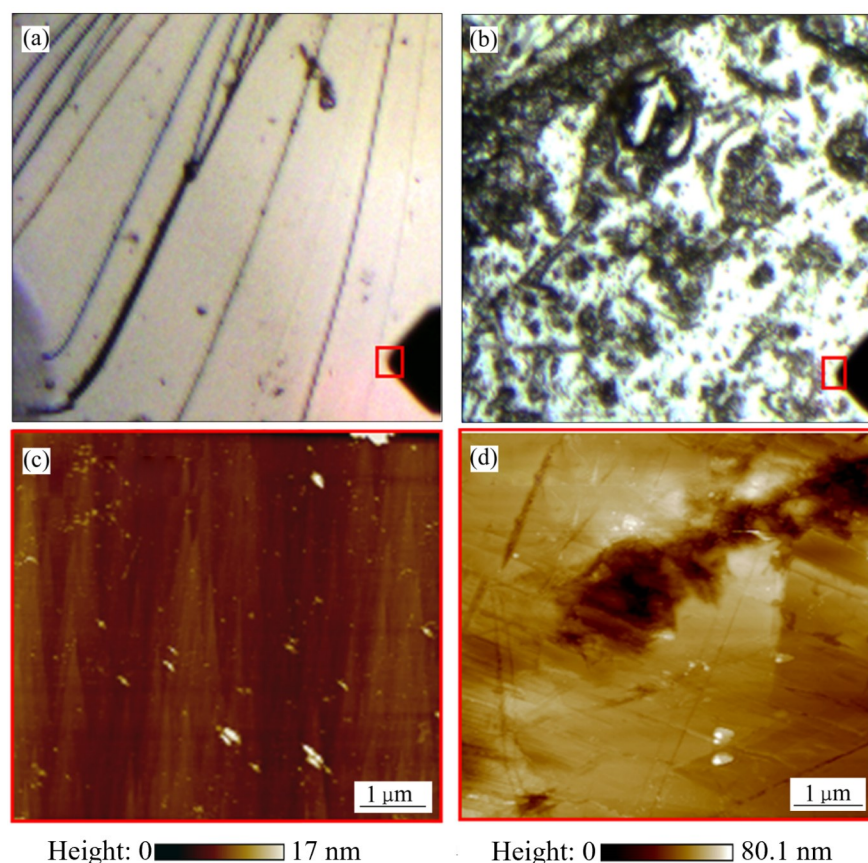


图1 典型锆石晶体解理面、断面显微镜照片与原子力显微镜高度形貌图

Fig. 1 Typical optical microscopy of zircon cleavage(a) and fracture surfaces(b), typical atomic force microscopy images of zircon cleavage(c) and fracture surfaces(d)

和性质计算中, K点采样格点精度均为 $4 \times 4 \times 4$, 有利于获取精确电子结构。如未加说明, 所涉及的物理化学参数均为原子单位。

键级(BO)和电子重叠布居值(OP)是依据第一性原理计算结果量化两个原子间化学作用强弱的量^[63]。键级是一对原子之间成键电子数量与反键电子数量之差的一半, 即BO为 $1/2(\text{成键电子数} - \text{反键电子数})$ 。键级越大, 通常键强度越强, 一定范围内, 键级与键能成正比关系^[64]。原子间的电子重叠布居是指电子分布重叠程度, 电子分布重叠越高, 表明共价成分越高。分子中化学键平均键能越大, 分子越稳定, 整个分子能量越低。Chargemol V3.5软件^[65-66]是键级、电子重叠布居^[63]分析的常用软件。采用Bader^[67]电荷方法转化VASP输出电荷文件, 使用Chargemol软件处理Bader电子密度, 以获取键级参数。Chargemol利用Bader方法获取基态稳定结构的电子和自旋磁化强度分布作为输入,

具有较高的计算效率和准确性^[66]。

1.3 晶体化学键能 $\bar{E}_i$ 和晶面断裂能密度 S_c 的定义与计算

准确描述晶体断裂面的断裂能量变化, 需要综合考虑不同键断裂所需要的能量及晶体中原子与其他原子之间弱相互作用, 如范德华力。在晶面断裂能密度计算中应尽可能包含一些弱相互作用。共价作用体系原子之间的相互作用力主要为化学作用力, 化学键解离能是衡量化学键强度的主要参数。然而目前并无直接计算晶体中化学键解离能的方法。本论文采用近似方法, 提出晶面断裂能密度 S_c (简称晶面断裂能)以分析以共价键和离子键为主的晶面断裂机理。

1) 晶体化学键能定义与计算

定义1 晶体中的化学键权重键能, 简称晶体键

能 $\bar{E}_i$, 是晶体中某一化学键发生断裂所需能量。

即采用与配位键作用密切相关的量作为权重因子, 将晶体内聚能分配到与对应的连接化学键中, 以快速计算晶体中不同化学键断裂所需能量 $\bar{E}_i$, 即

$$\bar{E}_i = w_i E_{\text{coh}} \quad (4)$$

式中: E_{coh} 为晶体内聚能; w_i 为化学键 i 在单胞所有化学键中的权重系数为

$$w_i = \mu_i / \mu_{\text{cell}} \quad (5)$$

式中: μ_i 为化学键 i 的键级值BO; μ_{cell} 为晶胞所有化学键键级求和SBO。权重因子计算方法综合考虑每个化学键对整个单胞的贡献, 因此, 获取的权重系数具有普适性。晶胞内聚能 E_{coh} 是孤立气态原子 j 形成晶胞所放出能量, 表示为

$$E_{\text{coh}} = -(E_{\text{cell}} - \sum_j E_j) \quad (6)$$

式中: E_{cell} 为晶胞总能量, eV; E_j 为原子 j 的能量, eV。

2) 晶面断裂能密度 S_c 定义与计算

定义2 单位晶胞晶面所有化学键断裂所需的键能, 即为晶面断裂能密度, 此处简称为晶面断裂能密度 S_c 。

晶面断裂能密度 S_c 为晶面各类型化学键断裂键能和与对应晶胞断裂面面积的比值, 考虑到断裂键数量与表面积之比即为某类化学键的断裂键密度 D_{bi} , 有

$$S_c = \frac{\sum_{i=1}^n N_{bi} \times E_i}{A} = \sum_{i=1}^n D_{bi} \times E_i \quad (7)$$

式中: N_{bi} 为完全相同的化学键 i 在单位晶面的断裂键数量; n 为断裂键的种类。由式(7)可见, 晶体中化学键能计算方法是对晶面断裂能密度理论的完善和发展^[18]。晶面断裂能密度 S_c 方法具有较强的适应性。在计算弱相互作用时, 可采取两个解离原子之间的键级参数来区别键类型。

2 实验结果

2.1 锆石晶体结构

图2所示为锆石晶体XRD谱的试验与理论结果的对比。由图2可见锆石晶面衍射条纹, 无杂峰, 实验XRD谱与理论计算XRD谱吻合良好。这些结

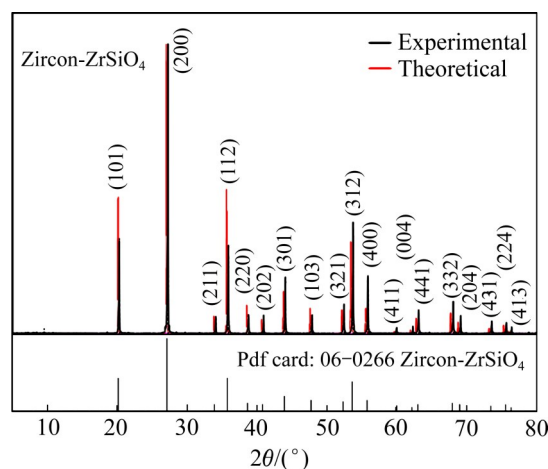


图2 锆石晶体试验和理论计算粉末的XRD谱

Fig. 2 XRD patterns of experimental and simulated zircon powder

果与数据库中的pdf卡片的标准衍射线一致, 表明晶体结晶好、纯度高, 也表明研究使用的理论晶胞模型可靠。

本研究以XRD结果为依据, 初步选定代表性晶面包括(101)、(200)、(211)、(112)、(220)、(312)、(301)和(332)作为研究对象。

图3所示为优化后的锆石晶体单胞结构。其中Si呈现为 SiO_4 四面体, Si—O键长1.637 Å。Zr元素与晶体中8个氧发生配位, 形成两类Zr—O键结构, 此处将锆—氧长键记为Zr— O_a , 锆—氧短键记为与Zr— O_b 键。其中, 4个Zr— O_a 键长为2.322 Å, 另外4个Zr— O_b 键长为2.116 Å。

实验与理论计算使用的晶体晶格常数如表1所示。由表1可见, 锆石属四方晶系, 晶体中 $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。依据天然矿物的实验XRD谱, 锆石粉末晶体晶格参数分别为 $a=b=6.62$ Å, $c=6.16$ Å, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。理论计算采用的初始模型获取自美国晶体学家数据库, 来源于FINCH等^[68]依据合成的锆石晶体结构构建的晶体模型。由表1可见, 优化后锆石晶格参数十分接近实验值, 结果为 $a=b=6.60$ Å, $c=6.09$ Å。最大误差为 c 轴方向的0.07 Å, 相对误差为1.14%。

2.2 锆石晶体配位键特性

图4所示为锆石中心锆原子及其配位氧原子所处空间的两个电子密度截面图。由图4可见, 电子

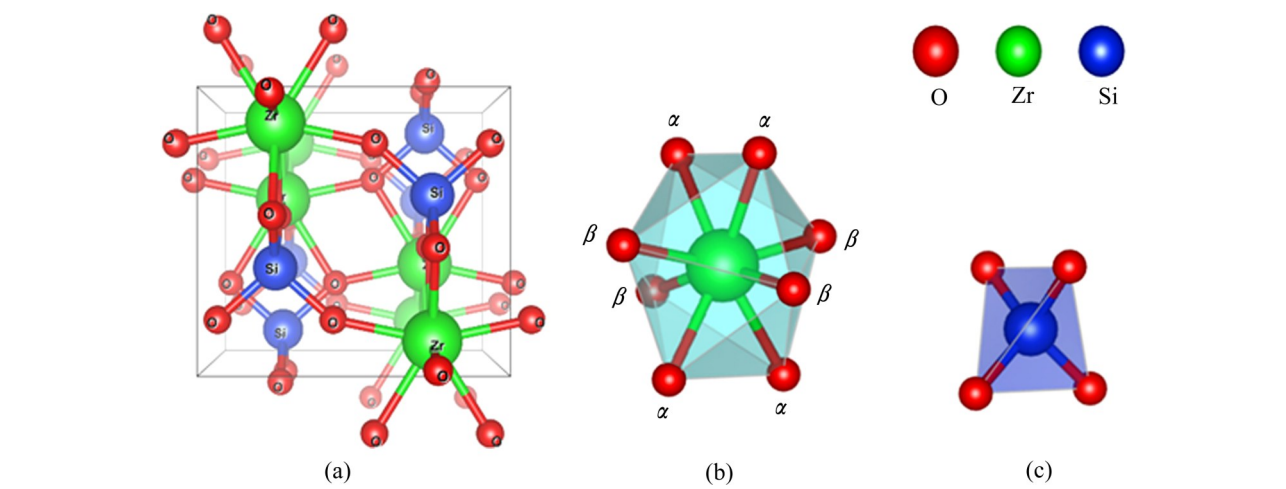


图3 锆石晶体结构及其锆与硅的配位结构

Fig. 3 Crystal structure of zircon(a) and coordination structures of Zr(b) and Si(c) atoms

表1 锆石晶体结构常数的理论与计算值

Value	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha=\beta=\gamma$
Experimental	6.62	6.62	6.16	
Initial ^[68]	6.61	6.61	5.99	90°
Optimized	6.60	6.60	6.09	

表2 锆石中原子的Bader电荷与分布、价态和单独原子电子能量

Table 2 Atomic mean Bader charges and their ranges, atomic valence states, and electronic energy of isolated atoms (E_f) in zircon

Atom	Mean charge/e	Ranges/e	Valence state	E_f/eV
Zr	2.695	≈ 2.695	+4	-0.191
Si	3.480	≈ 3.480	+4	-1.993
O	-1.543	-1.560—-1.530	-2	-0.110

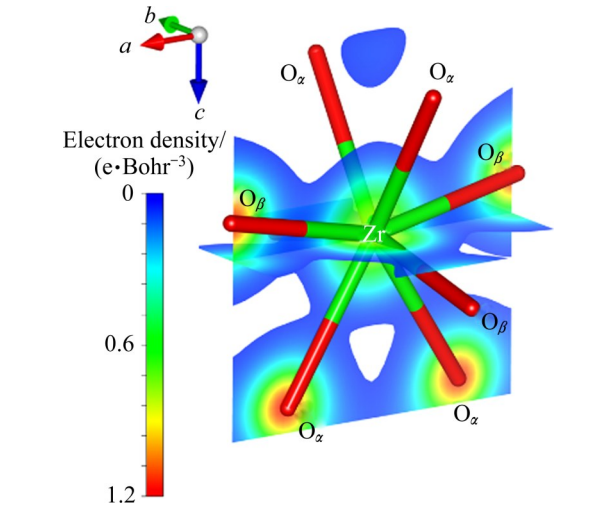


图4 锆石晶体中锆原子的电子密度截面图

Fig. 4 Section maps of electron density of central Zr atoms

云重叠的地方体现出较强共价成分。Zr—O_β和Zr—O_α两种键均具有一定的电子重叠,说明Zr和O以配位作用键合。

表2所示为锆石晶体中各组成原子Bader电荷布居分析。由表2可见,Zr显示电荷为2.695,接

近+3价,而并不是分子式中的理论价态+4价,说明Zr与周围O原子之间的键合作用相对较弱,是相对较弱的配位键合作用。Si显示电荷为3.480,较为接近与其理论价态+4价。

表3所示为锆石晶体中各组成化学键的键级与电子重叠布居分析。键级是一对原子之间成键电子数量与反键电子数量之差的一半,即BO=1/2(成键电子数-反键电子数),键级越大通常键强度越强。计算所得锆石单位晶胞化学键总键级SBO为33.15,与锆石理论单胞键级32(Zr—O与Si—O键总数)接近。Si—O键级为0.982,说明其共价性极强,Si—O键为强共价键。Zr—O_α与Zr—O_β键键级分别为0.262和0.469,表明Zr—O_α比Zr—O_β键要弱。然而,相对于Si—O键级0.982而言,Zr—O键较弱。Si—O电子重叠布居为0.654,Zr—O_α与Zr—O_β键电子重叠布居分别为0.207和0.350,电子重叠布居

值与键级一致表明锆石晶体中化学键强度由强到弱为 $\text{Si—O} > \text{Zr—O}_\beta > \text{Zr—O}_\alpha$ 键。

表3 锆石中不同类型化学键键级与电子重叠布居值

Table 3 Bond orders (BO) and electron overlap populations (EOP) for different types of bonds in zircon crystal

Bond	BO	EOP
Si—O	0.982	0.654
Zr—O _β	0.469	0.350
Zr—O _α	0.262	0.207

2.3 锆石晶体断裂键能计算

表4所示为得到的锆石晶体中配位键的权重键能。由表4可见，Si—O键键能为6.00 eV，Zr—O_α与Zr—O_β键权重键能分别为1.60和2.97 eV。

晶体键能结果说明，Si—O键最强，Zr—O_β键次之，最弱为Zr—O_α键。从化学键断裂难度来看，晶体断裂键困难程度由大到小为Si—O、Zr—O_β、Zr—O_α。也容易推断出矿物表面断裂化学键由困难到容易的顺序为Si—O、Zr—O_β、Zr—O_α。

表4 晶体中化学键的键级权重键能

Table 4 Weighted bond energy of chemical bonds in zircon crystal by bond orders

Bond	$\bar{E}_i/\text{eV}$
Si—O	6.00
Zr—O _β	2.87
Zr—O _α	1.60

2.4 锆石断裂面结构

解理一般沿黏合作用最小的晶体学平面垂直方向发生。而决定晶面黏合强度的是晶面方向化学键数量和强度^[69]。因此，找到最强化学键断裂最少，最弱化学键也断裂最少的面即为解理面。然而不同面常具有相同断裂键数量，难以通过数量直接确定其解理面，此处将其单独列出待后续晶面断裂能密度 S_c 计算结果作为判定依据。

由图5可见，锆石沿不同方向的断面结构存在显著差异。锆石典型晶面断裂键类型和数量分析如下。

(200)面。锆石(200)方向排列规律是Zr与Si出现在同一断面，每一个断面均有两个Zr和两个Si，排列规律明显，单一断面有4个Zr—O_β键。

(101)面。锆石(101)方向排列规律是先后出现连续的两个Si，然后是两个Zr，在发生断裂时，同时可能出现在断面Si/Si，Si/Zr与Zr/Zr (“/”表示断面)。考虑到Si—O键结合极强，较难断裂，此处考虑断裂Si/Zr与Zr/Zr断面。断裂键数量为4时，断裂两个Si—O键与两个Zr—O_β键；断裂键为6时，断裂两个Zr—O_α键和4个Zr—O_β键。

(220)面。锆石(220)方向与(110)方向相同，排列规律是Zr与Si出现在同一断面，但Zr出现水平位置是以2为周期交替出现，因此可能的断裂面主要是两个对称中心。此处两种情况，一是断裂4个Zr—O_α键，二是断裂两个Zr—O_α键和两个Zr—O_β键。显然，后者是优先发生的情况。

(112)面。锆石(112)方向排列规律是Zr与Si出现在同一断面，每一个断面均有两个Zr和两个Si，排列规律明显，单一水平断面含有两个Si—O键，两个Zr—O_α键，6个Zr—O_β键。考虑最佳断面配置，最容易断裂的键为Zr—O_α键，可以得到一个阶梯形断面，其中含有4个Zr—O_α键和8个Zr—O_β键。

(211)面。锆石(211)方向排列规律，单一水平断面含有1个Si—O，4个Zr—O_α键，4个Zr—O_β键。

(301)面。锆石(301)方向排列规律较为复杂，主要以Zr与Si所在平面以角度呈19.55°处出现周期性排列，断裂面较为复杂。在水平方向切面，从而形成以两个Si—O键，4个Zr—O_α键和两个Zr—O_β键断裂键组成的断裂结构。

(312)面。锆石(312)方向排列规律，主要以Zr与Si所在平面出现周期性排列。切面后形成以两个Si—O键，6个Zr—O_α键和6个Zr—O_β键断裂面结构。

(332)面。锆石(332)方向排列规律，主要以Zr与Si所在平面出现周期性排列。直接水平方向切面形成以4个Si—O键，8个Zr—O_α键和4个Zr—O_β键断裂面结构。

从以上对各晶面断裂结构的分析可知，晶体沿着不同晶面方向发生解理所断裂的化学键不同，这些不同体现在断裂化学键种类和数量上。即使是在同一晶面，也可能出现断裂不同面。晶体解离过程是优先断裂弱化学键并沿着结合能力弱的解理面发生扩展。这在一定程度上解释了晶体断裂的规律，

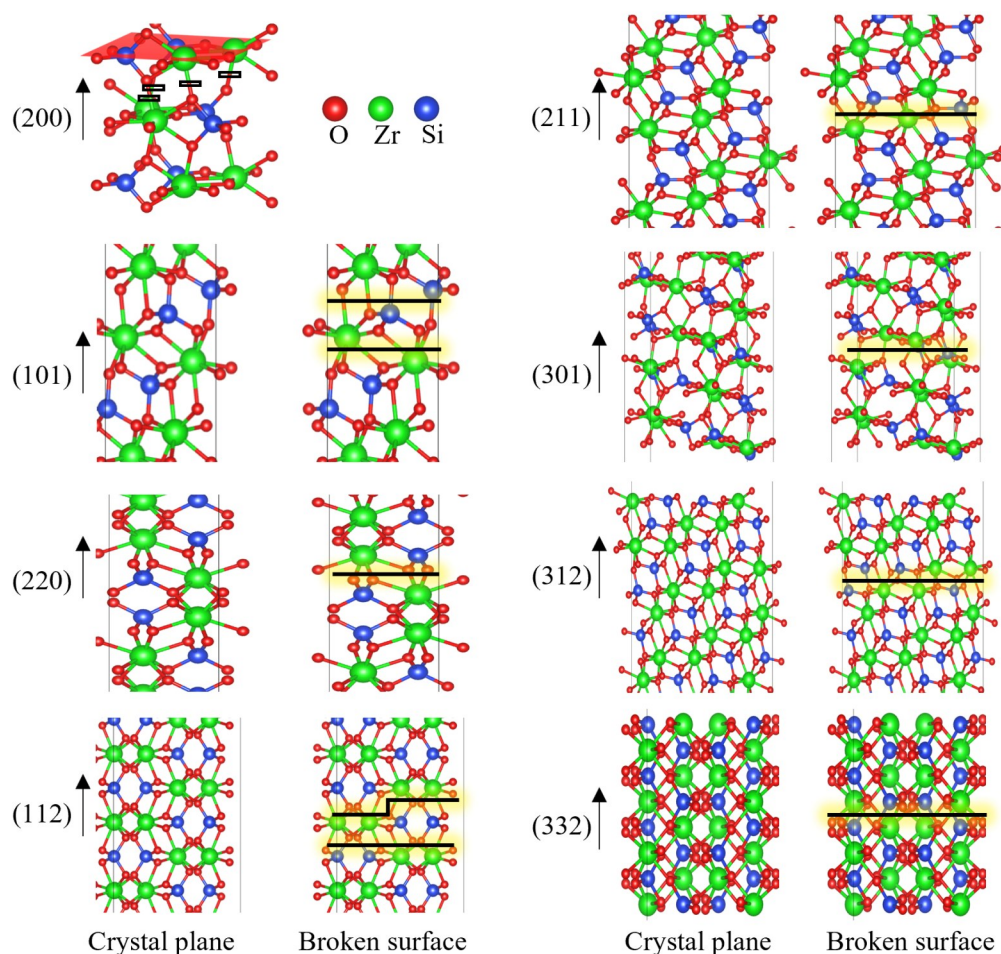


图5 锆石不同晶面指数的晶面及其断裂面示意图

Fig. 5 Different crystal planes and broken surface structures of zircon

却未能给出较为准确的定量方法, 在矿物破碎解理领域很难得到应用。依据晶体键能计算方法, 本文提出了具有定量判断晶面断裂难易程度的晶面断裂能密度 S_c 。

2.5 锆石晶面断裂能密度、表面能与断裂键密度

表5所示为锆石典型断裂晶面的参数和晶面断裂能密度 S_c 结果, 晶面排序按XRD衍射角由小到大排序。表5所示的性质包含单胞晶面面积、化学键类型与数量、表面断裂键密度 D_b 、表面能 E_{surf} 和基于键级权重的晶面断裂能密度 S_c 。

由表5可见, (101)晶面的两种断裂面的 E_{surf} 和 S_c 都较低。然而, D_b 不能很好地描述不同断裂形式的(101)面在所有断裂面中所处的位置。(200)面表面能与 S_c 均最低, 断裂面所需断裂的化学键最少, 断裂所需能量最低, 具有最稳定的表面结构。(112)

晶面的两种断裂形式均有较高 E_{surf} 和 S_c 。(312)晶面具有较高 E_{surf} 和 S_c 。(301)和(211)晶面均具有较低的表面能、较小的 S_c 。(332)晶面具有较高 E_{surf} 和 S_c 。

在 D_b 理论的基础上, 通过考虑化学键键级权重得到 S_c 。 S_c 在处理复杂晶体晶面断裂和反应性评估时, 较 D_b 有明显优势。

3 讨论

3.1 锆石晶体晶面解理难易度

表6所示分别为依据断裂键密度、表面能和 S_c 确定的断裂难易程度排序, 排序越大代表其晶面越容易发生断裂。由表6可见, 表面断裂键密度从小到大排序为, (200)、(301)、(220)、(101)Si/O、(332)、(211)、(312)、(112)Si/O, (101)、(112); 表面能由小到大排序为, (200)、(220)、(101)、

表5 表面典型断裂面性质计算结果

Table 5 Calculated surface properties for typical cleavage surfaces

Crystal plane	Unit area, A/nm^2	Number of broken bond			D_b/nm^{-2}	$E_{\text{surf}}/(\text{eV}\cdot\text{nm}^{-2})$	$S_c/(\text{eV}\cdot\text{nm}^{-2})$
		Si—O	Zr—O $_{\alpha}$	Zr—O $_{\beta}$			
(101)Si/O	0.140	2	0	2	28.6	17.9	108.9
(101)	0.140	0	2	4	42.9	15.6	86.9
(200)	0.198	0	0	4	20.2	8.2	32.4
(112)Si/O	0.259	2	2	6	38.6	21.9	105.6
(112)	0.259	0	4	8	46.3	22.9	93.7
(312)	0.381	2	6	6	36.7	19.3	101.9
(301)	0.316	2	4	2	25.3	16.1	84.5
(332)	0.473	4	8	4	33.9	23.2	112.9
(220)	0.140	0	4	0	28.6	11.4	82.1
(211)	0.247	1	4	4	36.4	19.3	96.6

表6 不同规则确定的锆石解理面断裂难易度排序结果

Table 6 Rank of breaking difficulty of a crystal plane with different rules

Crystal plane	Breaking difficulty rank		
	D_b	E_{surf}	S_c
(200)	10	10	10
(220)	8	9	9
(301)	9	7	8
(101)	2	8	7
(112)	1	2	6
(211)	5	5	5
(312)	4	4	4
(112)Si/O	3	3	3
(101)Si/O	7	6	2
(332)	6	1	1

(301)、(101)Si/O、(211)、(312)、(112)Si/O、(112)、(332); 晶面断裂键能 S_c 由小到大排序为, (200)、(220)、(301)、(101)、(112)、(211), (312)、(112)Si/O、(101)Si/O、(332)。

这些排序方法均表明锆石晶体(200), (220)和(301)晶面极易解理, (112)Si/O面极难断裂。

但是在对(101)、(112)、(101)Si/O和(332)面排序时出现较大区别。根据2.4节中分析, 这些晶面两个断裂面面积相差大, 同时包含不同的化学键组成。化学键权重值在计算中起到关键作用。如(332)面使用 D_b 法则会低估键强度对晶面断裂的影响, 在(101)面中则高估了断裂Zr—O键所需能量。

而只考虑初始和末态结构的表面能又容易低估化学键断裂所需输入能量, 仅以弛豫前后的表面能量变化为依据, 低估了(101)Si/O面的断裂难度, 也导致高估了(112)面的断裂难度。

由表6结果可知, 表面断裂键在用于复杂体系断裂面判断时会较难起到作用。表面能没有考虑断裂过程可能出现的弛豫所需能量, 在表面弛豫大的情况下难以描述表面断裂需要的能量。因此, 在解释复杂晶面断裂难易度时, S_c 是具有优势的。

3.2 晶面断裂能密度 S_c 与矿物表面反应性

图6所示为晶面断裂能密度 S_c 和断裂键密度 D_b 与表面能之间的相关性分析, 相关性 R^2 越大说明与表面能具有越好的一致性。

由图6(a)可见, 表面能与 D_b 的相关性比较差, $R^2=0.3022$, 相关性较低。这说明断裂键密度无法用于评价复杂体系晶体表面反应性及断裂难易度。由图6(b)可见, 当考虑所有晶面表面能与 S_c 的相关性时, 相关性较高($R^2=0.7132$)。在不考虑表6中(101)Si/O与(112)断裂面时, 相关性可进一步提高至 $R^2=0.8369$ 。结果表明, 与3.1节中讨论相似, 表面能与本文提出 S_c 方法的相关性受断裂面弛豫与重构影响, 计算相关性时考虑弛豫较大的表面会导致相关性降低。

由图6(c)可见, 在(101)Si/O断裂面出现了Si—O键断裂, 断裂后表面Si原子出现悬键, Si原子的正四面体结构被破坏。优化后的(101)Si/O断裂面的

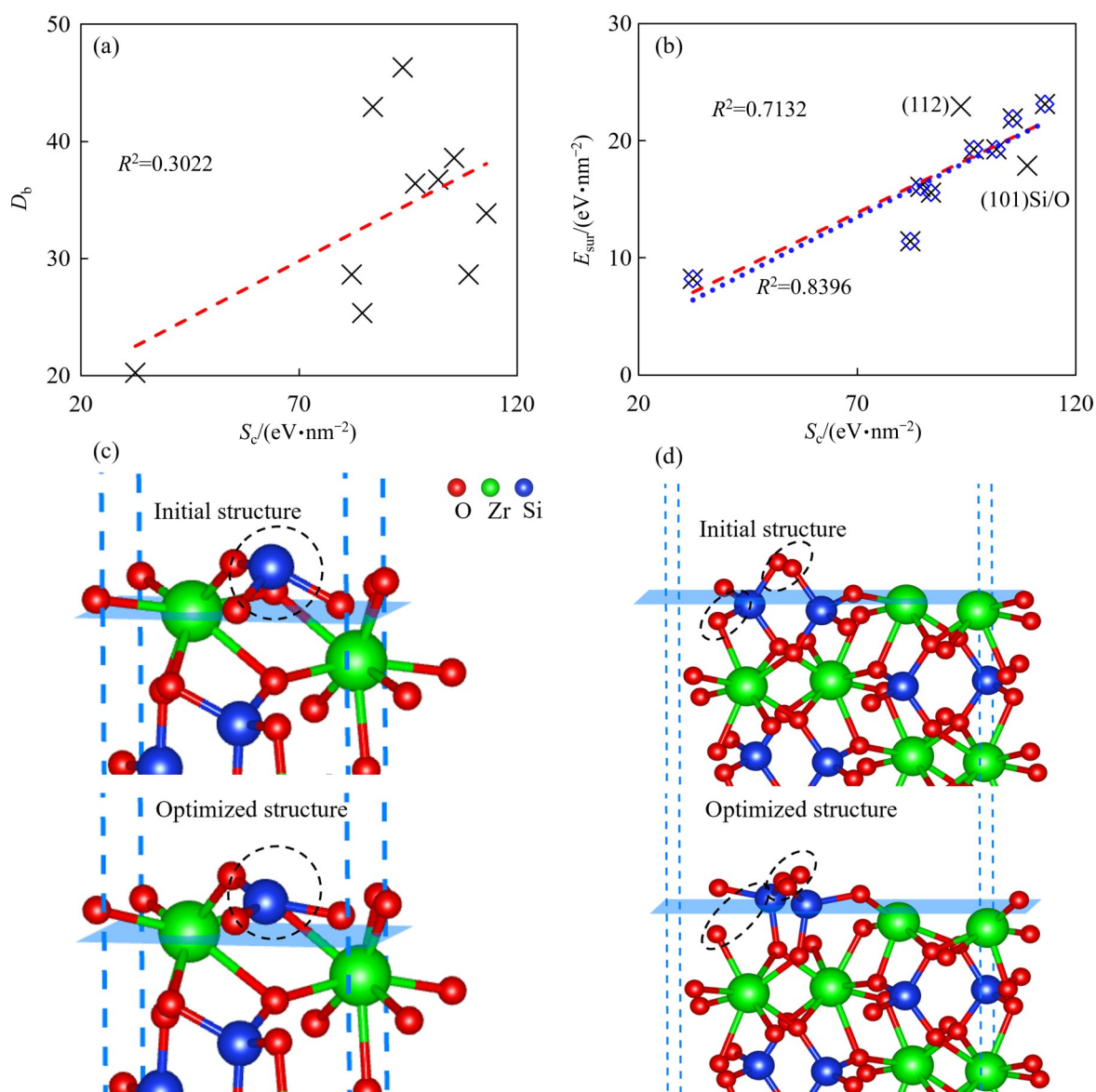


图6 表面能-断裂键密度 D_b 和表面能-晶面断裂能密度 S_c 曲线线性拟合以及锆石(101)Si/O面和(112)面初始和最终优化后的结构曲线

Fig. 6 Linear fitting correlation analysis plots of $E_{surf}-D_b$ (a) and $E_{surf}-S_c$ (b) and initial and final optimized surface structures of zircon (101)(c) and (112)(d), respectively

Si原子呈现平面结构。由图6(d)可见, (101)Si/O面结构相对原来的表面均发生了较大的弛豫。表面断裂了一个Si—O—Zr中的Si—O键的同时形成了一个新的Si—O—Si键。两个表面结构均不稳定, 且容易进一步重构, 然而表面能却未能考虑这一过程。

晶面断裂能密度 S_c 法考虑初始态下的最大断裂能, 可用于快速预估晶面断裂发生的优先顺序。在表面没有较大弛豫情况下, 与表面能方法有良好相关性, 定性结果基本一致。

4 结论

1) 探索矿物晶体断裂及晶面暴露机制, 对于精准调控矿物表面性质具有重要指导意义。在前期表面断裂键密度 D_b 和晶面断裂键能密度理论基础上, 进一步提出了基于键级权重的晶体键能计算方法, 用于快速准确计算晶面断裂能密度 S_c , 评价晶体晶面断裂难易度。晶面断裂能密度 S_c 是基于第一性原理的可靠方法, 可快速准确评价锆石解理面断裂难

易程度。

2) 在表面没有较大弛豫的情况下, 晶面断裂能密度 S_c 与表面能有良好一致性, 可用于预测表面反应活性。依据晶面断裂能密度, 可得锆石各晶面断裂难度由难到易为(332)、(101)Si/O、(112)Si/O、(312)、(211)、(112)、(101)、(301)、(200)。晶面断裂能密度 S_c 可快速准确预测断裂性质, 为高性能材料制备和表面反应性解析、调控以及评价提供理论支撑。

5 局限性

本文以锆石为研究对象, 采用近似方法计算晶面断裂能密度 S_c 分析以共价键和离子键为主的晶面断裂机理。然而, 在考察以偶极-偶极力或范德华力等相互作用为主的体系, 如分子晶体(蔗糖)、二维矿物(二硫化钼、石墨)、层状硅酸盐矿物(云母)等材料的断裂难易度上, 相关理论还有待进一步验证。

REFERENCES

- [1] 鲁安怀, 李艳, 丁竑瑞, 等. 地表“矿物膜”: 地球“新圈层”[J]. 岩石学报, 2019, 35(1): 119–128.
LU An-huai, LI Yan, DING Hong-rui, et al. Mineral membrane of the surface: “New Sphere” of the earth[J]. Acta Petrologica Sinica, 2019, 35(1): 119–128.
- [2] LIU Peng-xin, QIN Rui-xuan, FU Gang, et al. Surface coordination chemistry of metal nanomaterials[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(6): 2122–2131.
- [3] QIN Rui-xuan, LIU Kun-long, WU Qing-yuan, et al. Surface coordination chemistry of atomically dispersed metal catalysts[J]. Chemical Reviews, 2020, 120(21): 11810–11899.
- [4] BARTH J V. Fresh perspectives for surface coordination chemistry[J]. Surface Science, 2009, 603(10/12): 1533–1541.
- [5] 翟明国, 吴福元, 胡瑞忠, 等. 战略性关键金属矿产资源: 现状与问题[J]. 中国科学基金, 2019(2): 106–111.
ZHAI Ming-guo, WU Fu-yuan, HU Rui-zhong, et al. Critical metal mineral resource: current research status and scientific issues[J]. Bulletin of National Natural Science Foundation of China, 2019(2): 106–111.
- [6] 秦瑞轩, 邓果诚, 郑南峰. 金属纳米材料表面配体聚集效应[J]. 化学进展, 2020, 32(8): 1140–1157.
QIN Rui-xuan, DENG Guo-cheng, ZHENG Nan-feng. Assembling effects of surface ligands on metal nanomaterials[J]. Progress in Chemistry, 2020, 32(8): 1140–1157.
- [7] 吴大清. 矿物表面活性与反应性[J]. 矿物学报, 2012, 32(1): 54–55.
WU Da-qing. Surface activity and reactivity[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2012, 32(1): 54–55.
- [8] WANG Shan-shan, QIN Zhao, JUNG G S, et al. Atomically sharp crack tips in monolayer MoS₂ and their enhanced toughness by vacancy defects[J]. ACS Nano, 2016, 10(11): 9831–9839.
- [9] GENG Y L, XU D, WANG X Q, et al. Afm study of surface morphology of {100} cleavage planes of L-arginine acetate crystals[J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 282(1/2): 208–213.
- [10] EBRAHIMI F, KALWANI L. Fracture anisotropy in silicon single crystal[J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 268(1/2): 116–126.
- [11] LI Cheng-wei, GAO Zhi-yong. Effect of grinding media on the surface property and flotation behavior of scheelite particles[J]. Powder Technology, 2017, 322: 386–392.
- [12] GAO Zhi-yong, HU Yue-hua, SUN Wei, et al. Surface-charge anisotropy of scheelite crystals[J]. Langmuir, 2016, 32(25): 6282–6288.
- [13] GAO Zhi-yong, XIE Lei, CUI Xin, et al. Probing anisotropic surface properties and surface forces of fluorite crystals[J]. Langmuir, 2018, 34(7): 2511–2521.
- [14] XU Long-hua, HU Yue-hua, DONG Fa-qin, et al. Anisotropic adsorption of oleate on diasporite and kaolinite crystals: Implications for their flotation separation[J]. Applied Surface Science, 2014, 321: 331–338.
- [15] 高志勇. 三种含钙矿物晶体各向异性与浮选行为关系的基础研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
GAO Zhi-yong. Investigation on the relationship between anisotropic crystal surface characteristics and flotation behaviors of three calcium-bearing minerals[D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [16] GAO Zhi-yong, SUN Wei, LIU Xiao-wen, et al. Influence on cleavage and surface properties by broken bonds in the surface of scheelite and calcite[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2010, 30(4): 470–475.
- [17] HU Yue-hua, GAO Zhi-yong, SUN Wei, et al. Anisotropic surface energies and adsorption behaviors of scheelite crystal[J]. Colloids and Surfaces A, 2012, 415: 439–448.
- [18] GAO Zhi-yong, SUN Wei, HU Yue-hua. Mineral cleavage nature and surface energy: anisotropic surface broken bonds consideration[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(9): 2930–2937.

- [19] GAO Zhi-yong, SUN Wei, HU Yue-hua, et al. Anisotropic surface broken bond properties and wettability of calcite and fluorite crystals[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(5): 1203–1208.
- [20] GAO Zhi-yong, LI Cheng-wei, SUN Wei, et al. Anisotropic surface properties of calcite: A consideration of surface broken bonds[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 520(7): 53–61.
- [21] GAO Zhi-yong, FAN Rui-ying, RALSTON J, et al. Surface broken bonds: An efficient way to assess the surface behaviour of fluorite[J]. Minerals Engineering, 2019, 130: 15–23.
- [22] GUAN Qing-jun, HU Yue-hua, TANG Hong-hu, et al. Preparation of A-CaSO₄·1/2H₂O with tunable morphology from flue gas desulphurization gypsum using malic acid as modifier: A theoretical and experimental study[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 530: 292–301.
- [23] LI Cheng-wei, GAO Zhi-yong. Tune surface physicochemical property of fluorite particles by regulating the exposure degree of crystal surfaces[J]. Minerals Engineering, 2018, 128: 123–132.
- [24] HU Wen-ji-hao, TIAN Meng-jie, CAO Jian, et al. Probing the interaction mechanism between benzohydroxamic acid and mineral surface in the presence of Pb²⁺ ions by afm force measurements and first-principles calculations[J]. Langmuir, 2020, 36(28): 8199–8208.
- [25] XU Long-hua, HU Yue-hua, WU Hou-qin, et al. Surface crystal chemistry of spodumene with different size fractions and implications for flotation[J]. Separation and Purification Technology, 2016, 169: 33–42.
- [26] XU Long-hua, HU Yue-hua, DONG Fa-qin, et al. Effects of particle size and chain length on flotation of quaternary ammonium salts onto kaolinite[J]. Mineralogy and Petrology, 2015, 109(3): 309–316.
- [27] XU Long-hua, PENG Tie-feng, TIAN Jia, et al. Anisotropic surface physicochemical properties of spodumene and albite crystals: Implications for flotation separation[J]. Applied Surface Science, 2017, 426: 1005–1022.
- [28] XU Long-hua, TIAN Jia, WU Hou-qin, et al. New insights into the oleate flotation response of feldspar particles of different sizes: Anisotropic adsorption model[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 505: 500–508.
- [29] ZHU Guang-li, WANG Yu-hua, LIU Xiao-wen, et al. The cleavage and surface properties of wet and dry ground spodumene and their flotation behavior[J]. Applied Surface Science, 2015, 357: 333–339.
- [30] XIE Jun, ZHANG Qin, MAO Song, et al. Anisotropic crystal plane nature and wettability of fluorapatite[J]. Applied Surface Science, 2019, 493: 294–307.
- [31] SONG Bao-xu, TAO Dong-ping, LI Pei-lun, et al. Cleavage nature and surface appearances of wulfenite by first-principles calculations and experimental measurement[J]. Results in Physics, 2020, 16: 102849.
- [32] YUAN Zhi-tao, ZHANG Chen, LI Li-xia, et al. Density functional theory calculation of fracture surfaces of siderite and hematite[J]. Powder Technology, 2020, 376: 373–379.
- [33] 王纪镇, 孙兆辉, 白俊智. 菱锌矿晶体各向异性与表面性质研究[J]. 矿产保护与利用, 2021, 21(2): 1–6.
- WANG Ji-zhen, SUN Zhao-hui, BAI Jun-zhi. Research on crystal anisotropy and surface properties of smithsonite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 21(2): 1–6.
- [34] WU Hao-sheng, RENNO A D, FOUCAUD Y, et al. Study of the influence of the crystallographic orientation of cassiterite observed with colloidal probe atomic force microscopy and its implications for hydrophobization by an anionic flotation collector[J]. ACS Omega, 2021, 6(6): 4212–4226.
- [35] KUPKA N, RUDOLPH M. Froth flotation of scheelite—A review[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2018, 28(3): 373–384.
- [36] PUTHIRATH B A, RADHAKRISHNAN S, KUMAR R, et al. A non-van der waals two-dimensional material from natural titanium mineral ore ilmenite[J]. Chemistry of Materials, 2018, 30(17): 5923–5931.
- [37] RIBEIRO R A P, De LAZARO S R, GRACIA L, et al. Theoretical approach for determining the relation between the morphology and surface magnetism of Co₃O₄[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2018, 453: 262–267.
- [38] GOUVEIA A F, FERRER M M, SAMBRANO J R, et al. Modeling the atomic-scale structure, stability, and morphological transformations in the tetragonal phase of LaVO₄[J]. Chemical Physics Letters, 2016, 660: 87–92.
- [39] RIBEIRO R A P, OLIVEIRA M C, ALEXSANDRO G D S, et al. First principle investigation of the exposed surfaces and morphology of B-ZnMoO₄[J]. Journal of Applied Physics, 2019, 126(23): 235301.
- [40] GOMES E O, GRACIA L, SANTIAGO A A G, et al. Structure, electronic properties, morphology evolution, and photocatalytic activity in PbMoO₄ and Pb_{1-2x}Ca_xSr_xMoO₄(x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4 and 0.5) solid solutions[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2020, 22(44): 25876–25891.
- [41] FERRER M M, GOUVEIA A F, GRACIA L, et al. A 3d platform for the morphology modulation of materials: First principles calculations on the thermodynamic stability and

- surface structure of metal oxides: Co_3O_4 , $\text{A-Fe}_2\text{O}_3$, and In_2O_3 [J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2016, 24(2): 025007.
- [42] OLIVEIRA M C, GRACIA L, NOGUEIRA I C, et al. On the morphology of BaMoO_4 crystals: A theoretical and experimental approach[J]. *Crystal Research and Technology*, 2016, 51(10): 634–644.
- [43] AMANDA F G, MARCELO A, LAÉCIO S, et al. Reading at exposed surfaces: Theoretical insights into photocatalytic activity of ZnWO_4 [J]. *Frontier Research Today*, 2018, 1: 1005.
- [44] TELLO A C M, ASSIS M, MENASCE R, et al. Microwave-driven hexagonal-to-monoclinic transition in bipo 4: An in-depth experimental investigation and first-principles study[J]. *Inorganic Chemistry*, 2020, 59(11): 7453–7468.
- [45] LONGO V M, GRACIA L, STROPPA D G, et al. A joint experimental and theoretical study on the nanomorphology of cawo 4 crystals[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(41): 20113–20119.
- [46] ALAN A G. The phenomena of rupture and flow in solids[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A, Containing Papers of A Mathematical or Physical Character*, 1921, 221: 163–198.
- [47] 郑群锁. 低表面能防污涂料的进展[J]. *材料开发与应用*, 2001, 16(1): 33–35.
- ZHENG Qun-suo. Progress in low surface energy antifouling coatings[J]. *Development and Application of Materials*, 2001, 16(1): 33–35.
- [48] BITZEK E, KERMODE J R, GUMBSCH P. Atomistic aspects of fracture[J]. *International Journal of Fracture*, 2015, 191(1/2): 13–30.
- [49] DAVIES T R H, MCSAVENEY M J, REZNICHENKO N V. What happens to fracture energy in brittle fracture? Revisiting the Griffith assumption[J]. *Solid Earth*, 2019, 10(4): 1385–1395.
- [50] MATA R A, SUHM M A. Benchmarking quantum chemical methods: Are we heading in the right direction? [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(37): 11011–11018.
- [51] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. *Computational Materials Science*, 1996, 6(1): 15–50.
- [52] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Physical Review B*, 1996, 54(16): 11169–11186.
- [53] SWINBURNE T D, KERMODE J R. Computing energy barriers for rare events from hybrid quantum/classical simulations through the virtual work principle[J]. *Physical Review B*, 2017, 96(14): 144102.
- [54] ANDRIC P, CURTIN W A. Atomistic modeling of fracture [J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2019, 27(1): 1–40.
- [55] PERKS C, MUDD G. Titanium, zirconium resources and production: A state of the art literature review[J]. *Ore Geology Reviews*, 2019, 107: 629–646.
- [56] DANA E S. *Zircon*[M]. 1st ed. New York: Mineral Data Publishing, 2001.
- [57] ABEIDU A M. The separation of monazite from zircon by flotation[J]. *Journal of the Less Common Metals*, 1972, 29(2): 113–119.
- [58] GÜL A. Flotation behaviours of microlite and zircon[J]. *Minerals Engineering*, 2004, 17(4): 561–563.
- [59] PENG Hui-qing, LUO Wen, WU Di, et al. Study on the effect of Fe^{3+} on zircon flotation separation from cassiterite using sodium oleate as collector[J]. *Minerals*, 2017, 7(7): 108.
- [60] NOURI S, HOSEINIAN F S, REZAI B, et al. New pretreatment method for high-tension electrical separation of zircon from quartz[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2019, 29(8): 1737–1743.
- [61] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. *Physical Review B*, 1999, 59(3): 1758–1775.
- [62] GRIMME S, ANTONY J, EHRLICH S, et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2010, 132(15): 154104.
- [63] MAYER I, SALVADOR P. Overlap populations, bond orders and valences for 'Fuzzy' atoms[J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, 383(3/4): 368–375.
- [64] WEINBERG W H. The bond-energy bond-order (BEBO) model of chemisorption[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1973, 10(1): 89–94.
- [65] LIMAS N G, MANZ THOMAS A. Introducing Ddec6 atomic population analysis: Part 2. Computed results for a wide range of periodic and nonperiodic materials[J]. *Rsc Advances*, 2016, 6: 45727–45747.
- [66] MANZ T A. Introducing DDEC6 atomic population analysis: Part 3. Comprehensive method to compute bond orders[J]. *RSC Advance*, 2017, 7: 45552–45581.
- [67] TANG W, SANVILLE E, HENKELMAN G. A grid-based bader analysis algorithm without lattice bias[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, 21(8): 084204.
- [68] FINCH R J, HANCHAR J M, HOSKIN P W O, et al. Rare-

- earth elements in synthetic zircon: Part 2. A single-crystal X-ray study of xenotime substitution[J]. American Mineralogist, 2001, 86(5/6): 681–689.
- [69] B·K·伐因斯坦. 现代晶体学(4): 晶体的物理性质[M]. 4 版.

何 维, 译. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2020.

FEINSTEIN B K. Modern crystallography (4): physical properties of crystals[M]. 4th ed. HE Wei, transl. Hefei: China University of Science and Technology Press, 2020.

Crystal plane fracture energy and its fracture mechanism: A case study of zircon

HE Jian-yong, WU Yun-xia, SUN Wei, GAO Zhi-yong

(Key Laboratory of Hunan Province for Clean and Efficient Utilization of Strategic Calcium-containing Mineral Resources, School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Exploring the mechanism of crystal fracture and crystal plane exposure is important for accurately controlling the surface properties of minerals. The fracture mechanism of mineral crystals with one type of fracture bond can be accurately analyzed by the surface fracture bond density D_b method proposed by the author earlier. However, for crystals with two or more types of broken bonds, new methods need to be explored. Taking zircon crystal with two types of fracture bonds as an example, this paper proposes a method of crystal plane fracture energy (S_c) based on bond order weight by using first principles calculation and Bader charge analysis, which can quickly evaluate the degree of fracture difficulty of zircon along each facet and reveal the rules of surface exposure. The calculation and analysis of crystal chemical bond energy show that the size of chemical bond energy in zircon crystal is Si—O (6.00 eV) > Zr—O_α (2.87 eV) > Zr—O_β (1.60 eV). The calculation of fracture energy shows that zircon crystals are most easily fractured along the (200) plane, so the (200) plane is the most easily exposed. In addition, we found a good correlation between the S_c and the surface energy, and the crystal plane fracture energy can be used to quickly evaluate the stability and reactivity of the facet under certain conditions.

Key words: zircon; crystal plane fracture energy; broken bonds density; surface reactivity

Foundation item: Project(U2067201) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2021YFE0106800) supported by the National Key Research and Development Program of China; Project(2021RC4002) supported by the Leading Talents of Science & Technology Innovation of Hunan Province, China; Project(2020JJ2044) supported by the Science Fund for Distinguished Young Scholars of Hunan Province, China; Project(2021SK2043) supported by the Key Research and Development Program of Hunan Province, China; Project(B14034) supported by the Innovation and Talent-introduction Plans in Institutions of Higher Learning and Advanced Disciplines “111 Plan”, China

Received date: 2021-04-05; **Accepted date:** 2021-10-26

Corresponding author: GAO Zhi-yong; Tel: +86-13574892751; E-mail: zhiyong.gao@csu.edu.cn

(编辑 龙怀中)